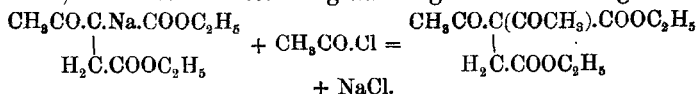


Wahrscheinlich liegt der asymmetrische Diacetbernsteinsäureester vor, der beide Acetyle an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, und dessen Entstehung aus folgender Gleichung erhellt:

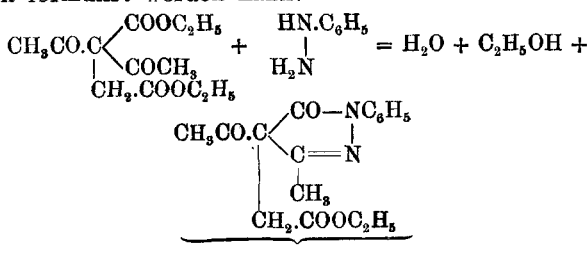


Zu Gunsten dieser Auffassung kann die Bildung eines Pyrazolonderivates aus dem Ester und Phenylhydrazin herangezogen werden. Erwärmt man molekulare Mengen beider gelinde, so scheiden sich aus dem Produkte gelbbraune Krystalle ab, und die Masse erstarrt allmählich. Durch Waschen derselben mit Ligroin und Umkrystallisiren daraus erhält man weisse Krystalle von 79° Schmelzpunkt, die bei der Analyse Werthe — der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$  entsprechend — gaben:

- I. 0,1446 Grm. lieferten 0,3363 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0771 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 II. 0,1553 Grm. lieferten 0,3565 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,0823 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 I. 0,1449 Grm. lieferten 0,01372 Grm. N.  
 II. 0,1541 Grm. lieferten 0,0149 Grm. N.

	Berechnet:		Gefunden:
C	63,60	63,43	63,30 %
H	6,00	6,06	6,10 „
N	9,30	9,40	9,50 „

Auch bei Anwendung der doppelten Menge Phenylhydrazin wurde nur obiger Körper gefasst, dessen Entstehung folgendermaassen formulirt werden kann:

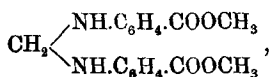


## Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

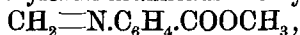
### LI. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester; von Hans Mehner.

Kurz nach meiner Publication<sup>1)</sup> über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester, die zur Bildung des Diphenylmethyldiamindicarbonsäuredimethylesters,

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 63, 244.



geführt hatte, veröffentlichte H. Erdmann<sup>1)</sup> seine Beobachtungen, nach welchen er unter wesentlich gleichen Bedingungen den Methylenanthranilsäuremethylester,



erhalten zu haben glaubte. Derselbe brachte darauf eine weitere Notiz<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester, worin er noch eine weitere Verbindung von der Zusammensetzung



beschreibt und angiebt, dass die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester in drei Phasen verlaufe:

1. Bildung des Methylenanthranilsäuremethylesters,
2. Bildung der Verbindung  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,
3. Bildung des Diphenylmethylenindiamindicarbonsäuredimethylesters.

Nun ist aber nach A. Eibner<sup>3)</sup> die Diphenaminverbindung immer das erste Einwirkungsprodukt des Formaldehyds auf ein Amin, und es musste demnach zweifelhaft erscheinen, dass der Methylenanthranilsäuremethylester die erste Phase der oben genannten Reaction bildet, wie dies Erdmann<sup>4)</sup> angiebt.

Ich habe deshalb die Erdmann'schen Versuche sowie die meinigen genau wiederholt und möchte über die Ergebnisse meiner Untersuchung nachstehend kurz berichten.

Arbeitete ich wie früher in alkoholischer Lösung und krystallisierte das erhaltene Produkt aus Benzol um — das ich wegen der schöneren Ausbildung der Krystalle dem Chloroform und Schwefelkohlenstoff vorziehe — so erhielt ich wie früher die schönen monoklinen Krystalle des Diphenylmethylenindiamindicarbonsäuredimethylesters vom Schmelzp.  $116^0$ — $118^0$  (bei raschem Erhitzen bis  $120^0$ ).

0,2441 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,5826 Grm.  $\text{CO}_2$  und 0,1317 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für	C	H
$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ :	64,9	5,8 %
$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ :	66,3	5,6 „
Gefunden:	65,1	6,0 „

Im Exsiccator über Schwefelsäure verliert die Substanz nicht an Gewicht.

Beim Verfahren nach der Erdmann'schen Vorschrift erhielt ich ein Produkt, das aus Chloroform dieselben Krystalle liefert, wie der Diphenylmethylenindiamindicarbonsäuredimethyl-

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 63, 387.

<sup>2)</sup> Das. 63, 569.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. 302, 348.

<sup>4)</sup> Dies. Journ. [2] 63, 572.

ester (allerdings in kleinerer Ausbildung) vom Schmelzpunkt 116°—118° (auch hier beobachtet man bei raschem Erhitzen bisweilen 120°). Zur Analyse gelangten Proben von zwei verschiedenen Darstellungen, die Resultate stimmen auch hier auf die Diphenaminverbindung.

I. 0,2120 Grm. Subst. gaben 0,5047 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0,1125 Grm. H<sub>2</sub>O.

II. 0,2208 Grm. Subst. gaben 0,5250 Grm. CO<sub>2</sub> u. 0,1176 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	C	H
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :	64,9	5,8 %
Gefunden:		
I.	64,9	5,9 „
II.	64,9	6,0 „

Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert die Substanz nicht an Gewicht.

Aber auch beim Arbeiten unter Eiszusatz und nachträglichem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhielt ich dasselbe Produkt.

0,2217 Grm. Subst. gaben 0,5284 Grm. CO<sub>2</sub> und 0,1160 Grm. H<sub>2</sub>O.

Berechnet für	C	H
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> :	64,9	5,8 %
Gefunden:	65,0	5,9 „

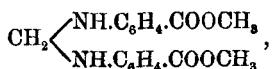
Auch diese Substanz verliert beim Trocknen über Schwefelsäure nicht an Gewicht.

Darnach muss der Methylenanthranilsäuremethylester als auf dem beschrittenen Wege nicht entstehend betrachtet werden.

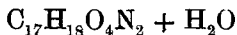
Auch das Additionsprodukt von 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Anthranilsäuremethylester konnte ich nicht erhalten, stets bekam ich nur die Diphenaminverbindung. Allerdings giebt Erdmann die Versuchsbedingungen, unter denen er es erhielt, nicht genau an, so dass ich dieselben auch nicht genau innehalten konnte.

Das auffallend starke Elektrischwerden beim Zerreiben der Substanz, das Erdmann hervorhebt, habe ich an meinem Produkt schon früher beobachtet, darauf aber zunächst kein Gewicht gelegt, da auch andere stickstoffhaltige Stoffe dasselbe zeigen. Wer jemals Amidine unter den Händen gehabt hat, wird sich dieses Phänomens erinnern, das sie fast ausnahmslos aufweisen. Nach der ganzen Beschreibung des „Methylenanthranilsäuremethylesters“ erschien es mir nicht zweifelhaft, dass Erdmann dasselbe Produkt unter den Händen gehabt hat wie ich.

Nach allem muss ich als einziges genauer bekanntes Einwirkungsprodukt von Formaldehydlösung auf Anthranilsäuremethylester (ohne Anwendung eines Condensationsmittels) den Diphenylmethylenindiamindicarbonsäuredimethylester,



betrachten. Den Methylenanthranilsäuremethylester muss ich nach wie vor als noch nicht bekannt ansehen. Die Bildungsweise der Substanz



ist noch nicht genau bekannt.

Demgemäss kann ich auch der Erdmann'schen Angabe über den wahrscheinlichen Reactionsverlauf zwischen Formaldehydlösung auf Anthranilsäuremethylester nicht beipflichten, ebenso wenig der Notiz, dass die drei verschiedenen Produkte einheitliche Mischkrystalle bilden sollen. Meine früheren analytischen Schwierigkeiten erklären sich nicht aus diesem Umstände, sondern aus der Thatsache, dass die Diphenaminverbindung bei der höheren Temperatur, die ich seiner Zeit zum Trocknen anwandte, theilweise Zersetzung erleidet.

So verloren 1,2242 Grm. Substanz bei dreistündigem Erhitzen auf 110° 0,0671 Grm. an Gewicht.

Dass man unter wesentlich modificirten Bedingungen aus Formaldehyd und Anthranilsäuremethylester andere Reactionsprodukte erhält, ist schon früher von mir<sup>1)</sup> angedeutet und neuerdings durch C. Goldschmidt<sup>2)</sup> genauer dargelegt worden.

## Notiz über einige Säurederivate des 2,3-Methoxynaphtols;

von R. Engelhardt.

Gelegentlich einiger Versuche in der Reihe der Naphtylester wurden auch die Säureester des 2,3-Dioxynaphtalinmonomethyläthers dargestellt. Man kann diese Ester mittelst der bekannten Verfahren zur Darstellung von Säureestern gewinnen. Das 2,3-Methoxynaphtol schmilzt bei 109°. Sein Benzoat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OCH}_3$  krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzp. 133°, das Salicylat in feinen Nadeln vom Schmelzp. 138° und das Valerianat in weissen, weichen Blättchen, die den Schmelzp. 76° zeigen. Das Acetat krystallisirt aus Eisessig in bei 117° schmelzenden Nadeln, das Phosphat schmilzt wenig scharf über 275°. Leitet man Phosgen in eine Lösung des 2,3-Methoxynaphtols in wässriger Natronlauge, so resultiren zwei Körper, deren einer vom Schmelzp. 82° sehr leicht in heissem Alkohol sich löst, während der andere vom Schmelzp. 186° in diesem sehr schwer löslich ist, leicht dagegen in heissem Benzol und Chloroform. Welchem der beiden Produkte, die beide beim Verseifen wieder Methoxynaphtol geben, die Constitution des Carbonats zukommt, soll noch untersucht werden.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 63, 258.

<sup>2)</sup> Chem.-Zeitung 1902, 179.